

生 本

93129410

發明專利

2

申請日期: 81.05.11

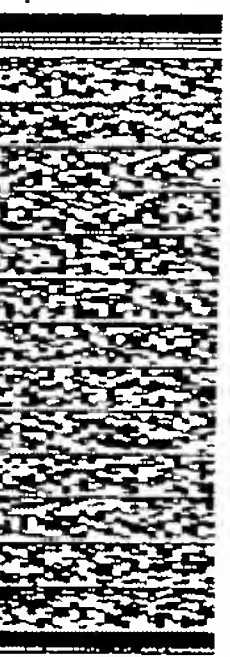

案號: 90111293

類別: H01L 31/505

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書 483054

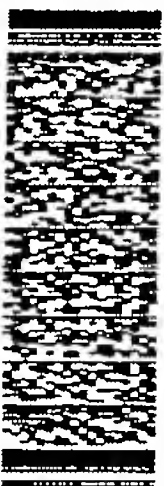
發明名稱	中文	一種形成含有利用六氟化二矽和氬之原子層沉積薄膜之矽的方法
	英文	A METHOD OF FORMING SILICON CONTAINING THIN FILMS BY ATOMIC LAYER DEPOSITION UTILIZING Si ₂ Cl ₆ AND NH ₃
發明人	姓名(中文)	1. 金榮寬 2. 朴泳旭 3. 李周遠 4. 金東煥
	姓名(英文)	1. YEONG-KWAN KIM 2. YOUNG-WOOK PARK 3. JOO-WON LEE 4. DONG-CHAN KIM
	國籍	1. 南韓 2. 南韓 3. 南韓 4. 南韓
	住、居所	1. 大韓民國京畿道水原市八達區靈洞965-2番地新元APT. 645棟803號 2. 大韓民國京畿道水原市長安區政自洞白雲理先知APT. 541棟706號 3. 大韓民國京畿道水原市八達區人界洞仙境2次APT. 201棟505號 4. 大韓民國京畿道水原市銅雀區本洞新東亞APT. 3棟901號
申請人	姓名(名稱)(中文)	1. SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.
	姓名(名稱)(英文)	
	國籍	1. 南韓
	住、居所(事務所)	1. 大韓民國京畿道水原市八達區梅灘洞416番地
	代表人姓名(中文)	1. 尹鍾龍
	代表人姓名(英文)	1. JONG-YONG YUN



本案已向 國(地區)申請專利 申請日期 案號 主張優先權
美國 US 2001/05/01 09/847,161 無
2002/01/08 90

有關微生物已寄存於 寄存日期 寄存號碼

無



四、中文發明摘要 (發明之名稱：一種形成含有利用六氟化二矽和氬之原子層沉積薄膜之矽的方法)

一種原子層沉積(ALD)方法，其使用 Si_2Cl_6 與 NH_3 或 Si_2Cl_6 與經活化 NH_3 作為反應物。在一實例中，本發明包括步驟(a)將一片基板放置於一個室中，(b)將包含 Si_2Cl_6 之第一反應物注入該室中，(c)將第一反應物的第一部份化學吸附在該基板上，並將第一反應物的第二部份物理吸附在該基板上，(d)自該室去除第一反應物之未經化學吸附部份，(e)將包含 NH_3 的第二反應物注入該室，(f)使第二反應物的第一部份與第一反應物的經化學吸附第一部份化學反應，在該基板上形成含矽固體，以及(g)自該室去除第二反應物之未反應部份。在其他實例中，第一反應物可包含兩種以上含Si與Cl的化合物，諸如 Si_2Cl_6 與 SiCl_4 。本發明其他實例中，重複步驟b-g一或多次，以增加該層厚度。

英文發明摘要 (發明之名稱：A METHOD OF FORMING SILICON CONTAINING THIN FILMS BY ATOMIC LAYER DEPOSITION UTILIZING Si_2Cl_6 AND NH_3)

An atomic layer deposition (ALD) method employing Si_2Cl_6 and NH_3 , or Si_2Cl_6 and activated NH_3 as reactants. In one embodiment, the invention includes the steps of (a) placing a substrate into a chamber, (b) injecting a first reactant containing Si_2Cl_6 into the chamber, (c) chemisorbing a first portion of the first reactant onto the substrate and physisorbing a second portion of the first reactant onto the substrate, (d) removing the non-chemically absorbed portion

四、中文發明摘要 (發明之名稱：一種形成含有利用六氟化二矽和氬之原子層沉積薄膜之矽的方法)

度。

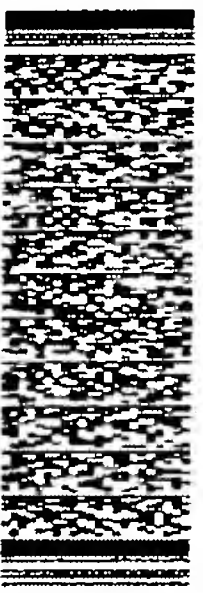
英文發明摘要 (發明之名稱：A METHOD OF FORMING SILICON CONTAINING THIN FILMS BY ATOMIC LAYER DEPOSITION UTILIZING Si_2Cl_6 AND NH_3)

of the first reactant from the chamber, (e) injecting a second reactant including NH_3 into the chamber, (f) chemically reacting a first portion of the second reactant with the chemisorbed first portion of the first reactant to form a silicon-containing solid on the substrate, and (g) removing the unreacted portion of the second reactant from the chamber. In other embodiments, the first reactant can contain two or more compounds containing Si and Cl, such as Si_2Cl_6 and

四、中文發明摘要 (發明之名稱：一種形成含有利用六氟化二矽和氮之原子層沉積薄膜之矽的方法)

英文發明摘要 (發明之名稱：A METHOD OF FORMING SILICON CONTAINING THIN FILMS BY ATOMIC LAYER DEPOSITION UTILIZING Si_2Cl_6 AND NH_3)

SiCl_4 . In another embodiment of the invention, steps b-g are repeated one or more times to increase the thickness of the layer.



五、發明說明 (1)

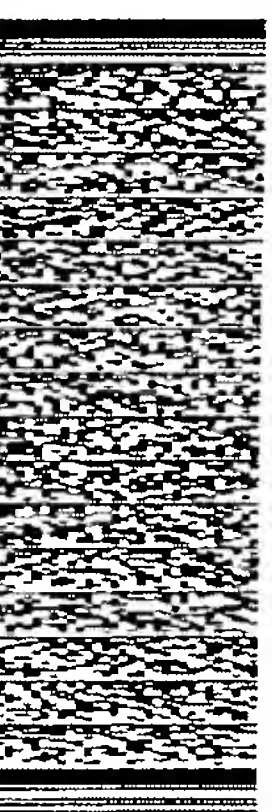
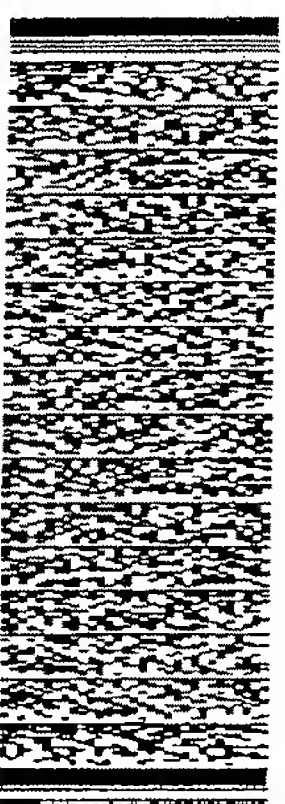
1、發明背景

本發明有關以原子層沉積作用(ALD)形成 Si_3N_4 薄膜。更明確的說，本發明包含使用原子層沉積法，並使用 Si_2Cl_6 (HCD)與 NH_3 ，或是HCD與 NH_3 電漿作為反應物，形成 Si_3N_4 薄膜。

在半導體裝置製造方法中，變得 Si_3N_4 薄膜愈形重要。在 Si/SiO_2 界面的 Si_3N_4 膜會降低界面陷阱，並改善熱載體抗擾性。 Si_3N_4 膜改善習用 SiO_2 間氧化物的可靠性與性能。

SiO_2 /間界面處的 Si_3N_4 膜係作為優良擴散障礙，值得注意的是對於鹼性離子的障礙。在超薄膜裝置中， Si_3N_4 可以提供高介電常數材料，其可抗電子隧道效應。亦證實介電常數高於 SiO_2 的 Si_3N_4 非常適於作為DRAM與其他裝置上覆蓋高度縱橫比部件之順應絕緣層。此等應用需要一種形成 Si_3N_4 薄膜之方法，該 Si_3N_4 薄膜顯示出有關生長率、熱預算、圍型負載、純度、厚度均勻度以及對於高縱橫比部件的一致性良好特徵。

可以使用化學蒸氣沉積(CVD)、低壓化學蒸氣沉積(LPCVD)、電漿強化化學蒸氣沉積(PECVD)等沉積方法製備 Si_3N_4 薄膜。以CVD為基礎方法經常具有其於製造半導體裝置中之有效性受限的缺點，其中此等半導體裝置係因包括 Si_3N_4 薄膜而得到益處。在一種代表性CVD方法中，以相當高溫沉積 SiN 薄膜，因為對於該裝置有不良熱效應可能性之故，在較低溫下進行通常較不佳。亦對以CVD沉積之 SiN 層進行幾何障礙，造成該裝置表面的厚度變化。沿著該表



五、發明說明 (2)

面上緻密集中之部件所形成薄膜厚度可能比沿著較不緻密集中之部件所形成薄膜厚度還薄。此問題習知為圓型負載效應。

LPCVD也會遇到許多缺點。該LPCVD所製造之薄膜的氫含量通常很高，而且該表面的步驟覆蓋不良。因為使用LPCVD時，該膜生長率相對較低，生長適當厚度所需之進行時間相對較長。進行時間長會使該基板長時間曝於相對高溫，並造成與LPCVD法伴隨發生之高熱預算。

已提出原子層沉積法(ALD)代替以CVD為基礎沉積法，用以形成SiN薄膜。ALD係一種表面控制方法，其以一種表面動力方式進行，而且其在該表面上形成二維逐層沉積。

Goto等人描述一種ALD沉積法，其使用二氯矽烷(DCS)與 NH_3 電漿，形成 Si_3N_4 膜。(Appl. Surf. Sci., 112, 75-81 (1997); Appl. Phys. Lett. 68(23), 3257-9(1996))。

不過，以Goto中所述之方法製得的薄膜性質並不適用。該Cl含量(0.5%)與O含量高得無法接受。此等情況結合測得之Si:N比為41:37，表示該方法不會形成 Si_3N_4 的近化學計量膜。此外，每300秒循環0.91埃之生長率不如工業應用所需之生長率高。

Klaus等人描述一種藉由反應 SiCl_4 與 NH_3 形成 Si_3N_4 膜之ALD方法。詳見美國專利6,090,442與Surf. Sci. 418, L14-L19(1998)。以此種方法製得之薄膜特徵優於以Goto等人所得到之薄膜特徵。Si:N之比率=1:1.39，而Cl、H與O之含量低得可接受。不過，10分鐘生長2.45埃膜之循環

五、發明說明 (3)

太長，無法實際用在工業應用上。

亦已提出藉由ALD，使用 Si_2Cl_6 (HCD)與 N_2H_4 沉積 Si_3N_4 薄膜。(Appl. Surf. Sci., 112, 198-203 (1997))。當此等膜之化學計量、Cl與H含量適當時，其顯示高得無法被接受氧含量，使此等膜不適於上述用途。

因此，雖然長久以來已知可能用於廣泛應用，不過仍然需要一種符合下列標準之形成 Si_3N_4 膜的新穎方法：低熱預算方法；優良步驟覆蓋率；無圓型負載效應；Si:N比率與 Si_3N_4 一致；優良厚度控制與均勻度；包含之微粒子數最少；低雜質含量；以及能符合實際工業應用的膜生長率。

發明總論

因此，本發明目的係提出一種形成 Si_3N_4 膜之方法，其中該 Si_3N_4 包括與高純度 Si_3N_4 一致之物理與化學性質。本發明其他目的係提出一種將 Si_3N_4 沉積成薄膜之方法，其中該方法展現優良之步驟覆蓋率，圓型負載效應很小或者沒有，以及優良厚度控制與均勻度。本發明另外目的係提出一種將 Si_3N_4 沉積為薄膜或是其他固體形式之方法，其中該方法表示出相當低熱預算與可接受之高生長率，使該方法可以實際用於工業應用。

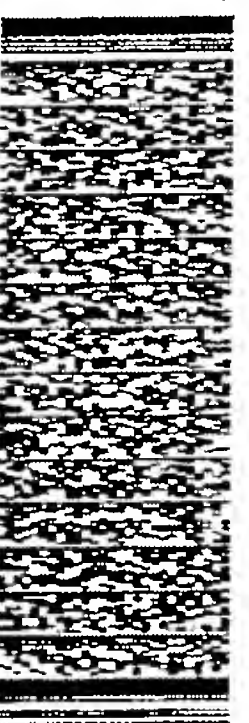
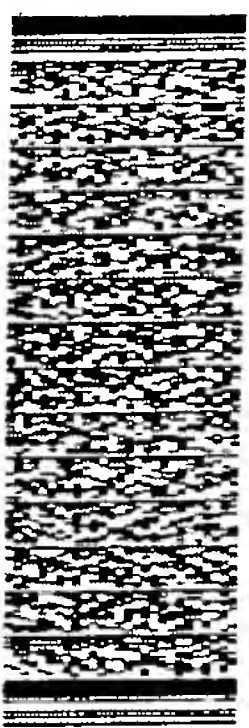
為了完成上述各項，本發明具體呈現一種使用 Si_2Cl_6 與 NH_3 或是 Si_2Cl_6 與經活化 NH_3 作為反應物之原子層沉積法(ALD)。

在一實例中，本發明包括步驟：a)將一片基板放置於一個室中，b)將包含 Si_2Cl_6 之第一反應物注入該室中，c)將

五、發明說明 (4)

第一反應物的第一部份化學吸附在該基板上，並將第一反應物的第二部份物理吸附在該基板上，d)自該室去除第一反應物之未經化學吸附部份，e)將包含 NH_3 的第二反應物注入該室，f)使第二反應物的第一部份與第一反應物的經化學吸附第一部份化學反應，在該基板上形成含矽固體，以及g)自該室去除第二反應物之未反應部份。在本發明其他實例中，步驟b中，該第一反應物包含兩種以上化合物，各包含Si與Cl。在其較佳實例中，這兩種含Si與Cl之化合物係 Si_2Cl_6 與 SiCl_4 。本發明其他實例中，重複步驟b-g一次以上，以增加該層厚度。

本發明另外實例中，該方法包括步驟a)將一片基板放置於一個室中，b)將包含 Si_2Cl_6 之第一反應物注入該室中，c)於該第一反應物注入該室同時，將 SiCl_4 添加於第一反應物物流中，d)將第一反應物的第一部份化學吸附在該基板上，並將第一反應物的第二部份物理吸附在該基板上，e)將該 SiCl_4 的第一部份化學吸附在該基板上，並將該 SiCl_4 的第二部份物理吸附在該基板上，f)自該室去除 Si_2Cl_6 與 SiCl_4 的未經化學吸附部份，g)將包含 NH_3 的第二反應物注入該室，h)使第二反應物的第一部份與該 Si_2Cl_6 的化學吸附第一部份以及 SiCl_4 的化學吸附第一部份化學反應，在該基板上形成含矽固體；以及i)自該室去除第二反應物的第二部份。在其他實例中，重複步驟b-i一次以上。現在茲將參考下列圖式與詳細說明，更詳實的解釋本發明此等與其他特性。



五、發明說明 (5)

圖式簡述

藉由本發明較佳實例詳細說明以及其中所附之圖式，可以更明白本發明上述目的與優點。

圖1至圖5說明使用本發明原子層沉積作用形成 Si_3N_4 薄膜之方法的步驟。

圖6係一種本發明薄膜製造方法所使用之薄膜製造裝置的略圖。

圖7係說明本發明薄膜製造方法的流程圖。

圖8係顯示使用本發明一較佳實例之製造方法，每個循環所形成之 Si_3N_4 膜厚度的圖表。

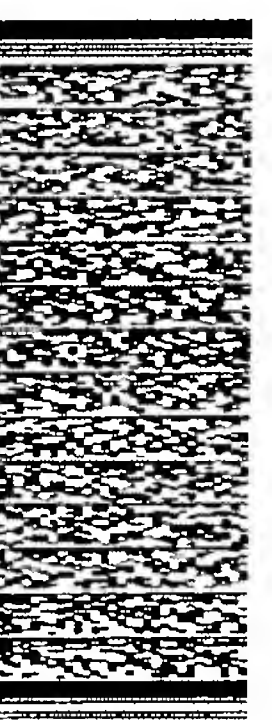
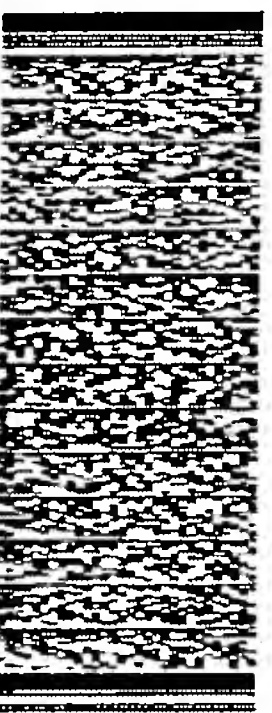
圖9係顯示使用本發明第二較佳實例之製造方法，每個循環所形成之 Si_3N_4 膜厚度的圖表。

較佳實例詳細說明

下列較佳實例說明係先解釋該方法處理步驟，然後說明本發明較佳實例的特定實例。

現在茲參考圖1-5，將基板1諸如矽(100)置於一個室3(詳見圖6)，然後將該室3之壓力抽空到約2托耳之壓力。將基板1加熱至約550°C。然後將500 sccm在Ar承載氣體中之 Si_2Cl_6 氣流2導入該室30秒。在本發明之另一實例中，包含 Si_2Cl_6 之氣流也包含 SiCl_4 。在另一實例中，將包含 Si_2Cl_6 氣流導入室3，同時保持此氣流，包括 SiCl_4 的氣流係於導入室3之前與含 Si_2Cl_6 氣流混合，或是分別但與該含 Si_2Cl_6 氣流同時導入。

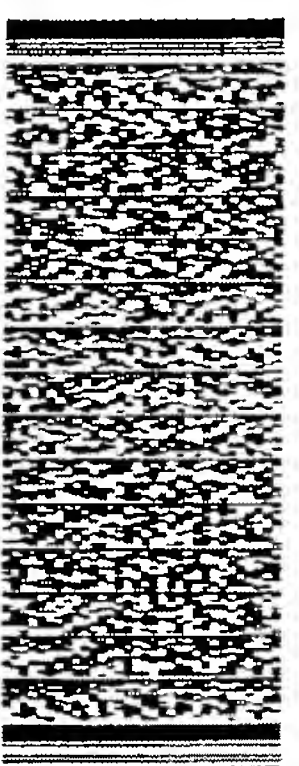
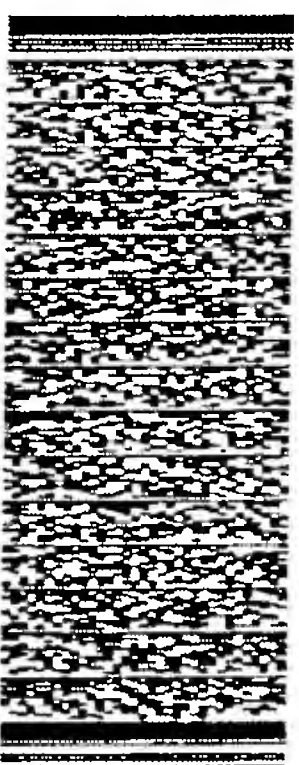
此期間，將該 Si_2Cl_6 分子的第一部份(與該 SiCl_4 分子



五、發明說明 (6)

若存在 SiCl_4 的話)化學吸附在基板1表面上，並形成層4。將該 Si_2Cl_6 分子的第二部份(與該 SiCl_4 分子，若存在 SiCl_4 的話)物理吸附在其上，並鬆鬆的固定在 Si_2Cl_6 (與該 SiCl_4 ，若存在 SiCl_4 的話)之化學吸附層。然後，以 N_2 沖洗室3約5秒，並真空沖洗5秒。在沖洗步驟期間，自該室去除 Si_2Cl_6 與 SiCl_4 的未經化學吸附部份，留下在基板1上之完整無缺的 Si_2Cl_6 (與該 SiCl_4 ，若存在 SiCl_4 的話)化學吸附層(圖2)。現在茲參考圖3，然後將2000 sccm的 NH_3 氣流6導入室3約30秒，同時保持室壓為2托耳，以及基板溫度 550°C 。該 NH_3 部份與基板上之化學吸附 Si_2Cl_6 反應，形成 Si_3N_4 層8(圖4)。在一實例中，導入之 NH_3 係夾帶在Ar承載氣流中之氣體。在可替代實例中，該 NH_3 夾帶在一種於遠距電漿產生器中產生之電漿的Ar氣流中。在一實例中，該電漿產生器以約400瓦操作，但是可以改變該功率，而且本發明不希望受限於特定電漿室功率水準。該含 NH_3 氣流流入該室30秒之後，以 N_2 沖洗室3約5秒，然後真空沖洗5秒。可以重複將 Si_2Cl_6 (與 SiCl_4)導入室3、沖洗、將 NH_3 導入該室，以及再次沖洗等步驟，達到任何所需之 Si_3N_4 層8厚度。現在已形成 Si_3N_4 層8。

圖6係本發明薄膜製造方法所使用之薄膜製造裝置的略圖。圖7係說明本發明薄膜製造方法的流程圖。將基板1(例如一片(100)矽基板)載入室3之後，使該室的壓力降至約2托耳，並使用加熱器5加熱至約 550°C (步驟100)。將含 Si_2Cl_6 之第一氣流沉積室3約30秒，同時使該基板保持

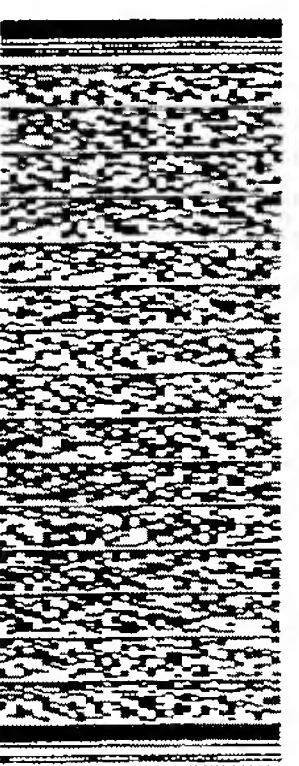
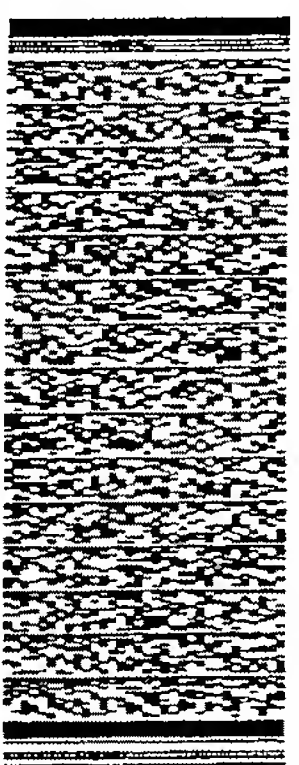


五、發明說明 (7)

550°C 與2托耳(步驟105)。自來源19將500 sccm之Ar承載氣體沉積第一起泡器12(其包含溫度約 40°C 之液態 Si_2Cl_6)，蒸發該 Si_2Cl_6 ，形成第一反應物流6。然後，如上述，經由第一氣體管線13與噴頭15，將混合的 Si_2Cl_6 與Ar氣流注入室3約30秒。然後，以純Ar沖洗5秒，然後以泵7真空沖洗5秒。本發明並不希望受限於這種特定沖洗計劃，而希望包括其他沖洗順序，以去除 Si_2Cl_6 化學吸附表面上之物理吸附 Si_2Cl_6 。

然後，以約2000 sccm速率，經由氣體管線16與噴頭15注入室(3)於Ar載劑中之 NH_3 氣流約30秒。此步驟期間，基板1保持 550°C ，而且該室壓力保持約2托耳(圖7中之步驟115)。在一實例中，藉由在第二起泡器17中，自氣體來源19使Ar起泡通過保持約 25°C 液態 NH_3 14，蒸發該第二反應物流氣流中之 NH_3 。在另一較佳實例中，將受載於Ar氣流中之電漿形式的 NH_3 注入室3。該 NH_3 電漿係在一個遠距電漿產生器(未顯示出來)中產生，然後經由氣體管線16與噴頭15，以約2000 sccm速率導入室3約30秒。

如圖3與4所述，將第二反應物流之 NH_3 部份與化學吸附在基板1上之 Si_2Cl_6 (與某些實例中之 SiCl_4)反應，形成一層 Si_3N_4 。在基板上形成該層 Si_3N_4 時，將第二反應物流中之 NH_3 第二部份物理吸附於該 Si_3N_4 層。然後使用一種Ar氣流沖洗室3約5秒，然後使用泵7真空沖洗(步驟120)。不過，亦可藉由真空泵抽該室而且不必以惰性氣體第一次沖洗該室，去除該物理吸附第二反應物。



五、發明說明 (8)

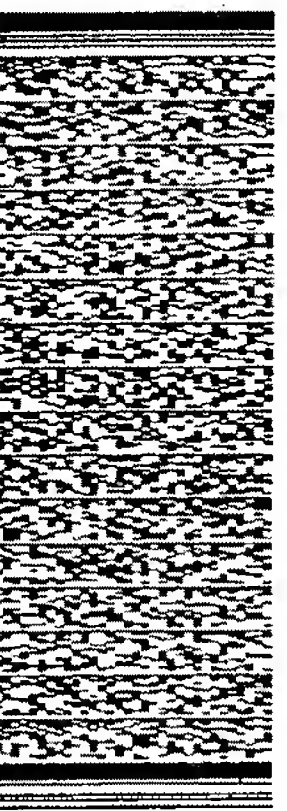
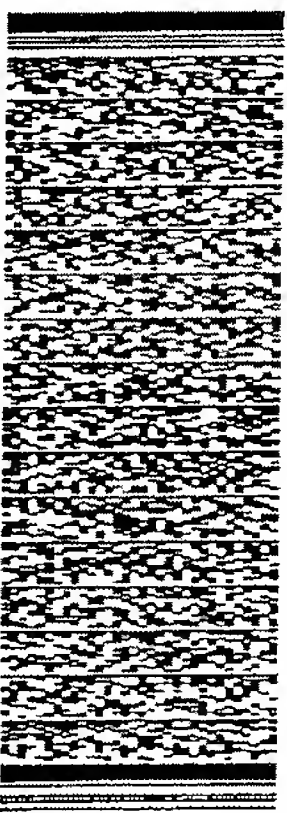
自室3沖洗該未反應 NH_3 之後，測量 Si_3N_4 膜厚度(步驟125)。若需要額外層厚度，重複步驟105至125，直到獲得所需膜厚度為止。當到達所需厚度時，將該室溫度與壓力恢復正常，即完成該製造方法。(步驟130)。

現在茲參考下列實施例說明較佳實例。希望下列實施例係作為本發明較佳實例範例，而非限制。

實施例1

將一片矽晶圓置於標準設計的沉積室中。以氮沖洗該室，然後抽空至2托耳。將該基板加熱至 550°C ，並於該溫度下安定化。藉由起泡500 sccm的Ar通過 40°C 液態 Si_2Cl_6 ，產生第一反應物流，然後導入該室30秒。然後以 N_2 沖洗該室5秒，並真空沖洗5秒。然後，藉由起泡2000 sccm的Ar通過 25°C 液態 NH_3 ，產生第二反應物流。然後將該第二反應物流導入該室30秒，再次使室壓保持2托耳，基板溫度為 550°C 。然後以 N_2 沖洗該室5秒，並真空沖洗5秒。

由前述步驟發現，以每個循環2.68埃之速率形成 Si_3N_4 膜。已發現該 Si_3N_4 具有非常高品質。於波長632.8毫微米下之折射指數為2.0，表示該沉積層為化學計量 Si_3N_4 。所得的抗張應力很高，為 $5\text{E}10$ 達因/ cm^2 。以此種方法沉積之 Si_3N_4 顯示出與純 Si_3N_4 相當之Si:N比率，而且污染水準非常低。氮含量非常低，而且未偵測到氧。在縱橫比為5:1之結構中，步驟覆蓋率為98%或以上，而且該膜顯示約5%或以下之圓型負載效應。在此實施例中，對其他矽晶圓進



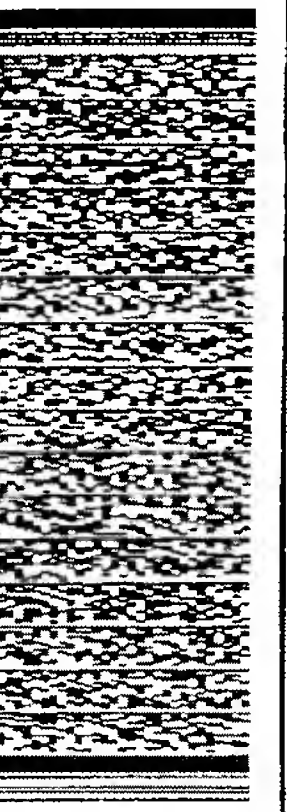
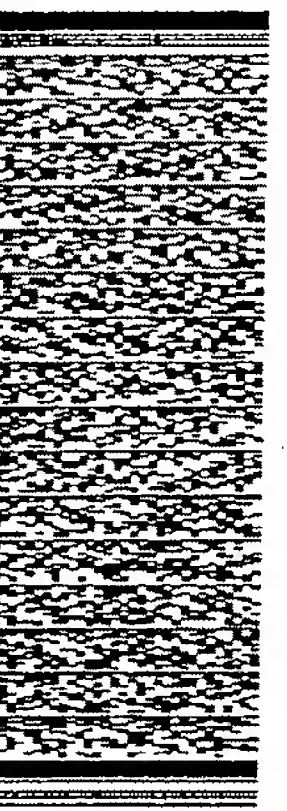
五、發明說明 (9)

行與上述相同之重複循環。參考圖8，已發現 Si_3N_4 膜之厚度與循環次數產生線性關係。因此實施例1證實本發明此實例以每個循環約2.68埃之速率形成高純度 Si_3N_4 層。 Si_3N_4 層之生成作用係於 550°C 之較低溫，以及少於約90秒之較短循環時間發生。

實施例2

在實施例2中，大部份處理條件與實施例1相同。實施例2與實施例1不同之處在於第二反應物包括一種於Ar承載氣體中之 NH_3 。再次將矽晶圓置於標準設計的沉積室中。以氮沖洗該室，然後抽空至2托耳。將該基板加熱至 550°C ，並安定化。以實施例1所述之方式產生包含於Ar承載氣體中之 Si_2Cl_6 的第一反應物流。將500 sccm流速之第一反應物流導入該室30秒。然後以 N_2 沖洗該室5秒，並真空沖洗5秒。將一種於Ar承載氣體中之 NH_3 氣流導入一個電漿室，產生於Ar載劑中之 NH_3 電漿第二反應物流。於400瓦操作該電漿室。然後將流速於2000 sccm的 NH_3 電漿/Ar混合物導入該室30秒。然後以 N_2 沖洗該室5秒，並真空沖洗5秒。

已發現前述方法係以每個循環2.51埃之速率形成 Si_3N_4 膜，循環時間少於90秒。已發現該 Si_3N_4 具有非常高品質。於波長632.8毫微米下之折射指數為1.95，表示該沉積層為化學計量 Si_3N_4 。於下所測得的抗張應力很高，為 $7\text{E}10$ 達因/ cm^2 。該氮含量少於3%，而且未偵測到氧。如實施例1之情況，在縱橫比為5:1之結構中，步驟覆蓋率為98%或以



五、發明說明 (10)

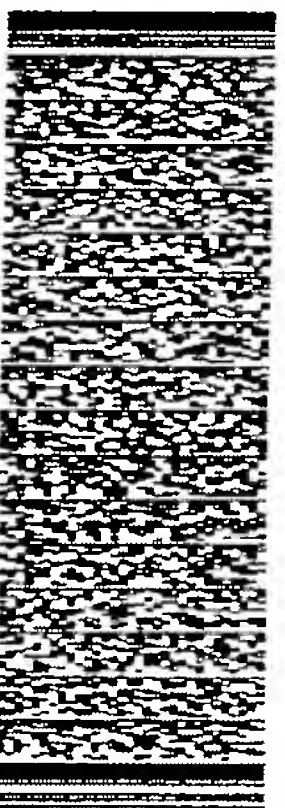
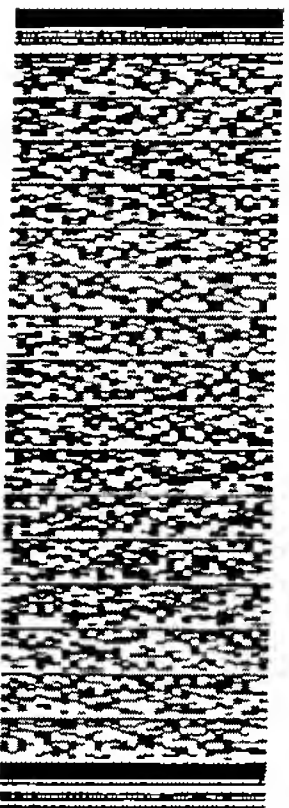
上，而且該圖型負載效應為5%或以下，相當良好。在此實施例中，對其他矽晶圓進行與上述相同之重複循環。參考圖9，已發現 Si_3N_4 膜之厚度與循環次數產生線性關係。

實施例3

實施例3中，除了該基板溫度降低至 400°C 之外，該方法與實施例2相同。已發現實施例3之方法以每個循環1.23埃之速率形成 Si_3N_4 膜，循環時間少於90秒。已發現該 Si_3N_4 亦具有非常高品質。於波長632.8毫微米下之折射指數為1.95，表示該沉積層為化學計量 Si_3N_4 。於下所測得的抗張應力很高，為 $7\text{E}10$ 達因/ cm^2 。該氫含量少於3%，而且未偵測到氧。不過，實施例3證實 Si_3N_4 膜之生長速率具有高度溫度依存度，在 400°C 溫度下時，該膜生長速率約為 550°C 下之生長速率的一半。 400°C 之較低溫度亦會導致該 Si_3N_4 膜中的氫含量較高。

實施例4

將一片矽晶圓置於標準設計的沉積室中。以氮沖洗該室，然後抽空至2托耳。將該基板加熱至 550°C ，並於該溫度下安定化。藉由起泡起500 sccm的Ar通過 40°C 液態 Si_2Cl_6 ，產生第一反應物流。藉由起泡500 sccm的Ar通過 20°C 液態 SiCl_4 ，產生含Si與Cl之另外物流。然後將此等物流同時導入該室30秒，然後中止這兩種物流。然後以 N_2 沖洗該室5秒，並真空沖洗5秒。然後，藉由起泡2000 sccm的Ar通過 25°C 液態 NH_3 ，產生第二反應物流。然後將該第二反應物流導入該室30秒，再次使室壓保持2托



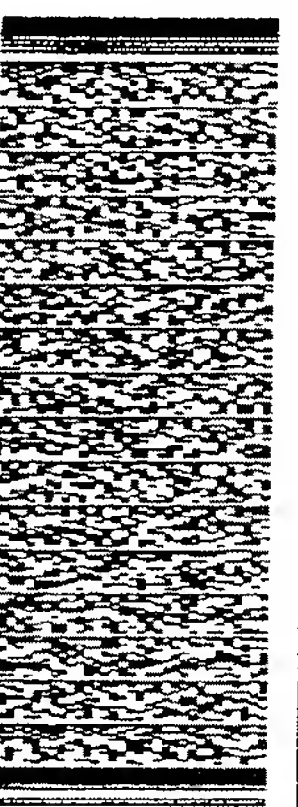
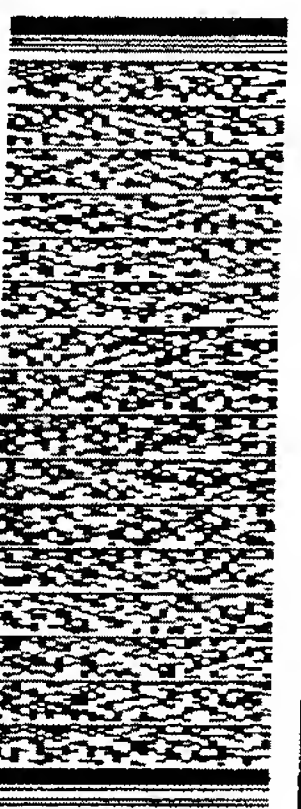
五、發明說明 (11)

耳，基板溫度為 550°C 。然後以 N_2 沖洗該室5秒，並真空沖洗5秒。

由前述步驟發現，以每個循環2.72埃之速率形成 Si_3N_4 膜。已發現該 Si_3N_4 具有非常高品質。於波長632.8毫微米下之折射指數為2.01，表示該沉積層為化學計量 Si_3N_4 。以此種方法沉積之 Si_3N_4 顯示出與純 Si_3N_4 相當之Si:N比率，而且污染水準非常低。氫含量 $<1\%$ ，而且未偵測到氧。在縱橫比為5:1之結構中，步驟覆蓋率為98%或以上，而且該膜顯示5%或以下之圖型負載效應。因此，實施例4證實本發明此實施例以每個循環約2.72埃之速率形成高純度 Si_3N_4 層。該 Si_3N_4 層係於 550°C 之較低溫，以及少於約90秒之較短循環時間中形成。此實施例中，對其他矽晶圓進行與上述相同之重複循環。已發現 Si_3N_4 膜之厚度與循環次數產生線性關係。

實施例5

將一片矽晶圓置於標準設計的沉積室中。以氮沖洗該室，然後抽空至2托耳。將該基板加熱至 550°C ，並於該溫度下安定化。藉由起泡500 sccm的Ar通過 40°C 液態 Si_2Cl_6 ，產生第一反應物流。藉由起泡500 sccm的Ar通過 20°C 液態 SiCl_4 ，產生含Si與Cl之另外物流。然後將此等物流同時導入該室30秒，然後中止這兩種物流。然後以 N_2 沖洗該室5秒，並真空沖洗5秒。在一Ar載體中之 NH_3 電漿的第二反應物流藉由導入-Ar載體氣體中之 HN_3 氣流至一電漿室中。使用以400瓦操作之電漿產生器產生該 NH_3 電



五、發明說明 (12)

漿。然後將流速於2000 sccm的 NH_3 電漿/Ar混合物導入該室30秒。然後以 N_2 沖洗該室5秒，之後真空沖洗5秒。

已發現藉由前述步驟，以每個循環2.54埃之速率形成 Si_3N_4 膜。已發現該 Si_3N_4 具有非常高品質。於波長632.8毫微米下之折射指數為1.96，表示該沉積層為化學計量 Si_3N_4 。以此種方法沉積之 Si_3N_4 顯示出與純 Si_3N_4 相當之Si:N比率。該氮含量 $<2.5\%$ ，而且未偵測到氧。在縱橫比為5:1之結構中，步驟覆蓋率為98%或以上，而且該膜顯示出圓型負載效應為5%或以下。在此實施例中，對其他矽晶圓進行與上述相同之重複循環。已發現 Si_3N_4 膜之厚度與循環次數產生線性關係。因此，實施例6證實本發明實例以每個循環約2.54埃之速率形成高純度 Si_3N_4 層。 Si_3N_4 層之生成作用係於550°C之較低溫，以及少於約90秒之較短循環時間發生。

實施例6

將一片矽晶圓置於標準設計的沉積室中。以氮沖洗該室，然後抽空至2托耳。將該基板加熱至550°C，並於該溫度下安定化。藉由起泡500 sccm的Ar通過40°C液態 Si_2Cl_6 ，產生第一反應物流。藉由起泡500 sccm的Ar通過20°C液態 SiCl_4 ，產生含Si與Cl之另外物流。然後將該含 Si_2Cl_6 物流導入該室30秒。該含 Si_2Cl_6 物流開始流入該室15秒之後，將含 SiCl_4 物流導入該室15秒，此段時間當中，該含 Si_2Cl_6 物流與該含 SiCl_4 物流同時流入該室，然後停止各種物流。然後以 N_2 沖洗該室5秒，並真空沖洗5秒。



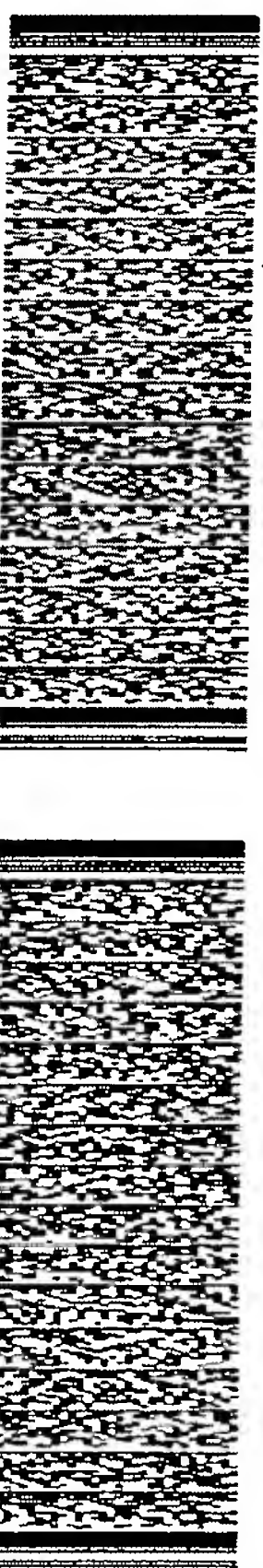
五、發明說明 (13)

然後，藉由起泡2000 sccm的Ar通過25°C液態 NH_3 ，產生第二反應物流。然後將該第二反應物流導入該室30秒，再次使室壓保持2托耳，基板溫度為550°C。然後以 N_2 沖洗該室5秒，並真空沖洗5秒。

由前述步驟發現，以每個循環2.70埃之速率形成 Si_3N_4 膜。已發現該 Si_3N_4 具有非常高品質。於波長632.8毫微米下之折射指數為2.00，表示該沉積層為化學計量 Si_3N_4 。以此種方法沉積之 Si_3N_4 顯示出與純 Si_3N_4 相當之Si:N比率，而且污染水準非常低。氮含量非常低，其 $<1\%$ ，而且未偵測到氧。在縱橫比為5:1之結構中，步驟覆蓋率為98%或以上，而且該膜顯示5%或以下之圓型負載效應。此實施例中，對其他矽晶圓進行與上述相同之重複循環。已發現 Si_3N_4 膜之厚度與循環次數產生線性關係。因此，實施例6證實本發明此實例以每個循環約2.70埃之速率形成高純度 Si_3N_4 層。該 Si_3N_4 層係於550°C之較低溫，以及少於約90秒之較短循環時間中形成。

實施例7

將一片矽晶圓置於標準設計的沉積室中。以氮沖洗該室，然後抽空至2托耳。將該基板加熱至550°C，並於該溫度下安定化。藉由起泡500 sccm的Ar通過40°C液態 Si_2Cl_6 ，產生第一反應物流。藉由起泡500 sccm的Ar通過20°C液態 SiCl_4 ，產生含Si與Cl之另外物流。然後將該含 Si_2Cl_6 物流導入該室30秒。該含 Si_2Cl_6 物流開始流入該室15秒之後，將含 SiCl_4 物流導入該室15秒，此段時間當



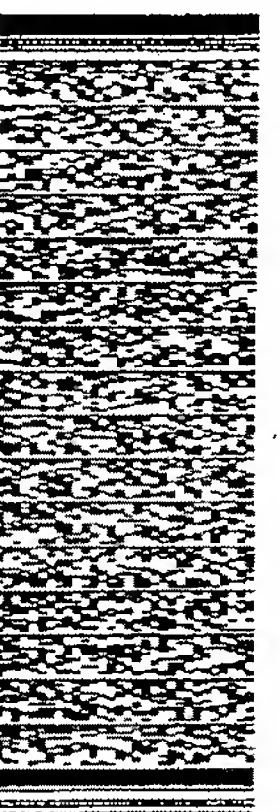
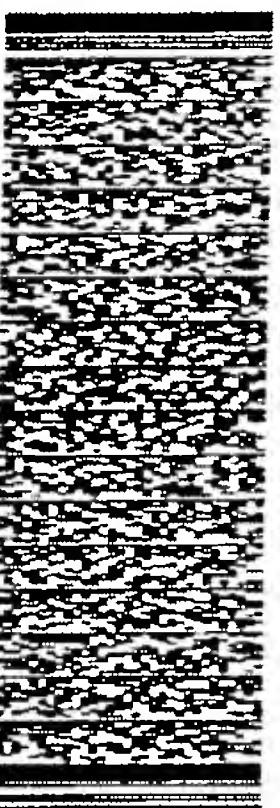
五、發明說明 (14)

中，該含 Si_2Cl_6 物流與該含 SiCl_4 物流同時流入該室，然後停止各種物流。然後以 N_2 沖洗該室5秒，並真空沖洗5秒。將在Ar承載氣體之 NH_3 電漿導入一個電漿室，產生於Ar載劑中之 NH_3 電漿之第二反應物流。該 NH_3 電漿係使用以400瓦操作之電漿產生器產生。然後將流速於2000sccm的 NH_3 電漿/Ar混合物導入該室30秒。然後以 N_2 沖洗該室5秒，之後真空沖洗5秒。

已發現藉由前述步驟，以每個循環2.53埃之速率形成 Si_3N_4 膜。於波長632.8毫微米下之折射指數為1.96，表示該沉積層為化學計量 Si_3N_4 。以此種方法沉積之 Si_3N_4 顯示出與純 Si_3N_4 相當之Si:N比率，而該污染水準非常低。該氮含量 $<2.5\%$ ，而且未偵測到氧。在縱橫比為5:1之結構中，步驟覆蓋率為98%或以上，而且該膜顯示出圓型負載效應為5%或以下。在此實施例中，對其他矽晶圓進行與上述相同之重複循環。已發現 Si_3N_4 膜之厚度與循環次數產生線性關係。因此，實施例7證實本發明實施例以每個循環約2.53埃之速率形成高純度 Si_3N_4 層。 Si_3N_4 層之生成作用係於550°C之較低溫，以及少於約90秒之較短循環時間發生。

前述實施例與較佳實施例敘述係用以說明本發明，而且不希望限制下列申請專利範圍。熟悉本技藝者將會明白，在不違背下列申請專利範圍之下，前述方法之一或更多者可能有各種修正。

圖式簡單說明



六、申請專利範圍

1. 一種形成含矽之固態薄膜層的原子層沉積法，包括步驟：

- (a) 將一片基板放置於一個室中；
 - (b) 將包含 Si_2Cl_6 之第一反應物注入該室中；
 - (c) 將第一反應物的第一部份化學吸附在該基板上，並將第一反應物的第二部份物理吸附在該基板上；
 - (d) 自該室去除第一反應物之未經化學吸附部份；
 - (e) 將包含 NH_3 的第二反應物注入該室；
 - (f) 使第二反應物的第一部份與第一反應物的經化學吸附第一部份化學反應，在該基板上形成含矽固體；以及
 - (g) 自該室去除第二反應物之未反應部份。
2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中在該基板上形成的含矽固態包括 Si_3N_4 。
3. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該含矽固體包括 Si_3N_4 薄膜。
4. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該含矽固體的N/Si組份比率介於約1-1.6，包括1與1.6。
5. 根據申請專利範圍第1項之方法，其另外包括將該基板加熱至350與700 $^{\circ}\text{C}$ 的步驟。
6. 根據申請專利範圍第1項之方法，其另外包括將該室加壓至絕對壓力為0.01-100托耳的步驟。
7. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中室壓維持在0.01-100托耳之固定絕對壓力。
8. 根據申請專利範圍第1項之方法，其另外包括進行該

六、申請專利範圍

步驟至少一者期間改變室壓的步驟。

9. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中在該基板上形成之含矽固體對於矽材料具有乾式蝕刻選擇性（活性掩模氮化物）。

10. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中在該基板上形成之含矽固體對於閘材料具有乾式蝕刻選擇性，該閘材料選自包括 WSi_x 與經摻雜多晶矽（閘掩模氮化物）。

11. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中在該基板上形成之含矽固體對於導電材料具有乾式蝕刻選擇性，該導電材料選自包括W與Ti/TiN（數元線掩模氮化物）。

12. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該含矽材料包括一種化學機械性拋光中止層。

13. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中在該基板上形成之含矽固體包括一層對於 SiO_2 具有乾式蝕刻選擇性之絕緣層（間隔物）。

14. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中在該基板上形成之含矽固體包括一層絕緣層，其對於半導體裝置之 SiO_2 具有含HF溶液濕式蝕刻選擇性（濕式蝕刻中止劑）。

15. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中在該基板上形成之含矽固體包括一半導體裝置之間介電體。

16. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中在該基板上形成之含矽固體包括一層在一半導體裝置之 Ta_2O_5 層與一個電容器儲存結點之間的層。

17. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中在該基板上形

六、申請專利範圍

成之含矽固體包括一半導體裝置之電容器的介電層。

18. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中在該基板上形成之含矽固體包括一半導體裝置之STI墊片。

19. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該含 NH_3 之第二反應物包括經活化 NH_3 。

20. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該遠距電漿法之電漿功率介於約100-3000瓦，包括100瓦與3000瓦。

21. 根據申請專利範圍第1項之原子層沉積法，其另外包括重複步驟(b)-(g)至少一者之步驟。

22. 一種形成含矽固態薄膜層之原子層沉積法，包括步驟：

(a) 將一片基板放置於一個室中；

(b) 將包含兩種以上化合物之第一反應物注入該室中，每種化合物均包含Si與Cl；

(c) 將第一反應物的第一部份化學吸附在該基板上，並將第一反應物的第二部份物理吸附在該基板上；

(d) 自該室去除第一反應物之未經化學吸附部份；

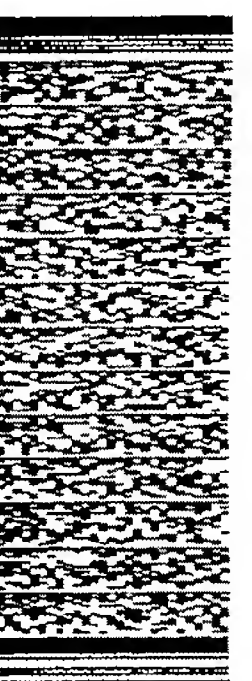
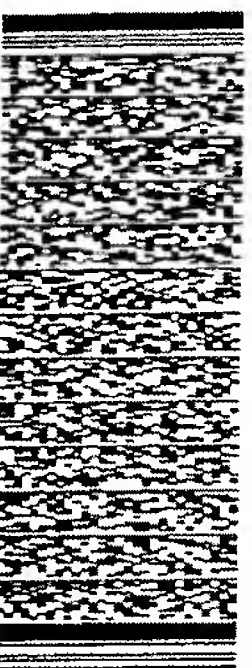
(e) 將包含 NH_3 的第二反應物注入該室；

(f) 使第二反應物的第一部份與第一反應物的經化學吸附第一部份化學反應，在該基板上形成含矽固體；以及

(g) 自該室去除第二反應物之未反應部份。

23. 根據申請專利範圍第22項之方法，其中在該基板上形成的含矽固態包括 Si_3N_4 。

24. 根據申請專利範圍第22項之方法，其中該含矽固體



六、申請專利範圍

包括 Si_3N_4 薄膜。

25. 根據申請專利範圍第22項之方法，其中該含矽固體的N/Si組份比率介於約1-1.6，包括1與1.6。

26. 根據申請專利範圍第22項之方法，其另外包括將該基板加熱至350與700°C的步驟。

27. 根據申請專利範圍第22項之方法，其另外包括將該室加壓至絕對壓力為0.01-100托耳的步驟。

28. 根據申請專利範圍第22項之方法，其中室壓維持在0.01-100托耳之固定絕對壓力。

29. 根據申請專利範圍第22項之方法，其另外包括進行該步驟至少一者期間改變室壓的步驟。

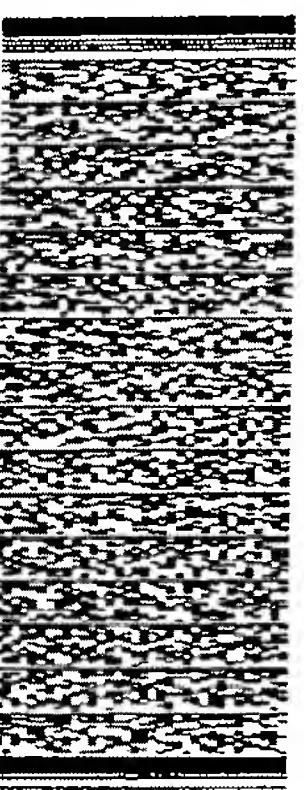
30. 根據申請專利範圍第22項之方法，其中在該基板上形成之含矽固體對於矽材料具有乾式蝕刻選擇性(活性掩模氮化物)。

31. 根據申請專利範圍第22項之方法，其中在該基板上形成之含矽固體對於閘材料具有乾式蝕刻選擇性，該閘材料選自包括 WSi_x 與經摻雜多晶矽(閘掩模氮化物)。

32. 根據申請專利範圍第22項之方法，其中在該基板上形成之含矽固體對於導電材料具有乾式蝕刻選擇性，該導電材料選自包括W與Ti/TiN(數元線掩模氮化物)。

33. 根據申請專利範圍第22項之方法，其中該含矽材料包括一種化學機械性拋光中止層。

34. 根據申請專利範圍第22項之方法，其中在該基板上形成之含矽固體包括一層對於 SiO_2 具有乾式蝕刻選擇性之



六、申請專利範圍

絕緣層(間隔物)。

35. 根據申請專利範圍第22項之方法，其中在該基板上形成之含矽固體包括一層絕緣層，其對於半導體裝置之 SiO_2 具有含HF溶液濕式蝕刻選擇性(濕式蝕刻中止劑)。

36. 根據申請專利範圍第22項之方法，其中在該基板上形成之含矽固體包括一半導體裝置之間介電體。

37. 根據申請專利範圍第22項之方法，其中在該基板上形成之含矽固體包括一層在一半導體裝置之 Ta_2O_5 層與一個電容器儲存結點之間的層。

38. 根據申請專利範圍第22項之方法，其中在該基板上形成之含矽固體包括一半導體裝置之電容器的介電層。

39. 根據申請專利範圍第22項之方法，其中在該基板上形成之含矽固體包括一半導體裝置之STI墊片。

40. 根據申請專利範圍第22項之方法，其中該含 NH_3 之第二反應物包括經活化 NH_3 。

41. 根據申請專利範圍第22項之方法，其中該遠距電漿法之電漿功率介於約100-3000瓦，包括100瓦與3000瓦。

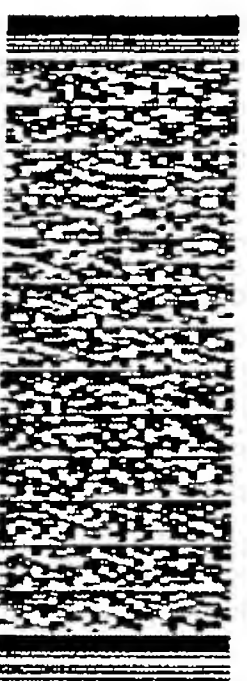
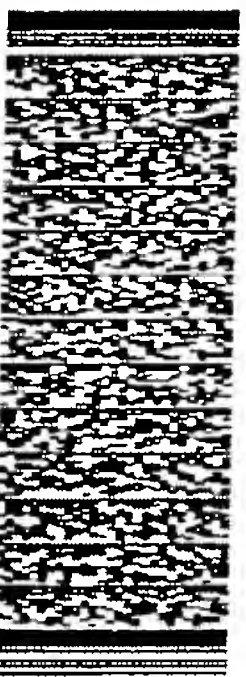
42. 根據申請專利範圍第21項之原子層沉積法，其另外包括重複步驟(b)-(f)至少一者。

43. 一種形成含矽固態薄膜層之原子層沉積法，包括步驟：

(a) 將一片基板放置於一個室中；

(b) 將包含 Si_2Cl_6 之第一反應物注入該室中；

(c) 於該第一反應物注入該室同時，將 SiCl_4 添加於第



六、申請專利範圍

一反應物物流中；

(d) 將該 Si_2Cl_6 與 SiCl_4 的第一部份化學吸附在該基板上；

(e) 自該室去除第二反應物的未經化學吸附部份；

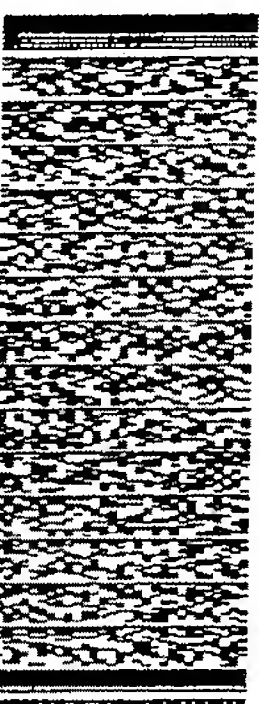
(f) 將包含 NH_3 的第二反應物注入該室；

(g) 使第二反應物的第一部份與該 Si_2Cl_6 以及 SiCl_4 的個別化學吸附部份化學反應，在該基板上形成含矽固體；以及

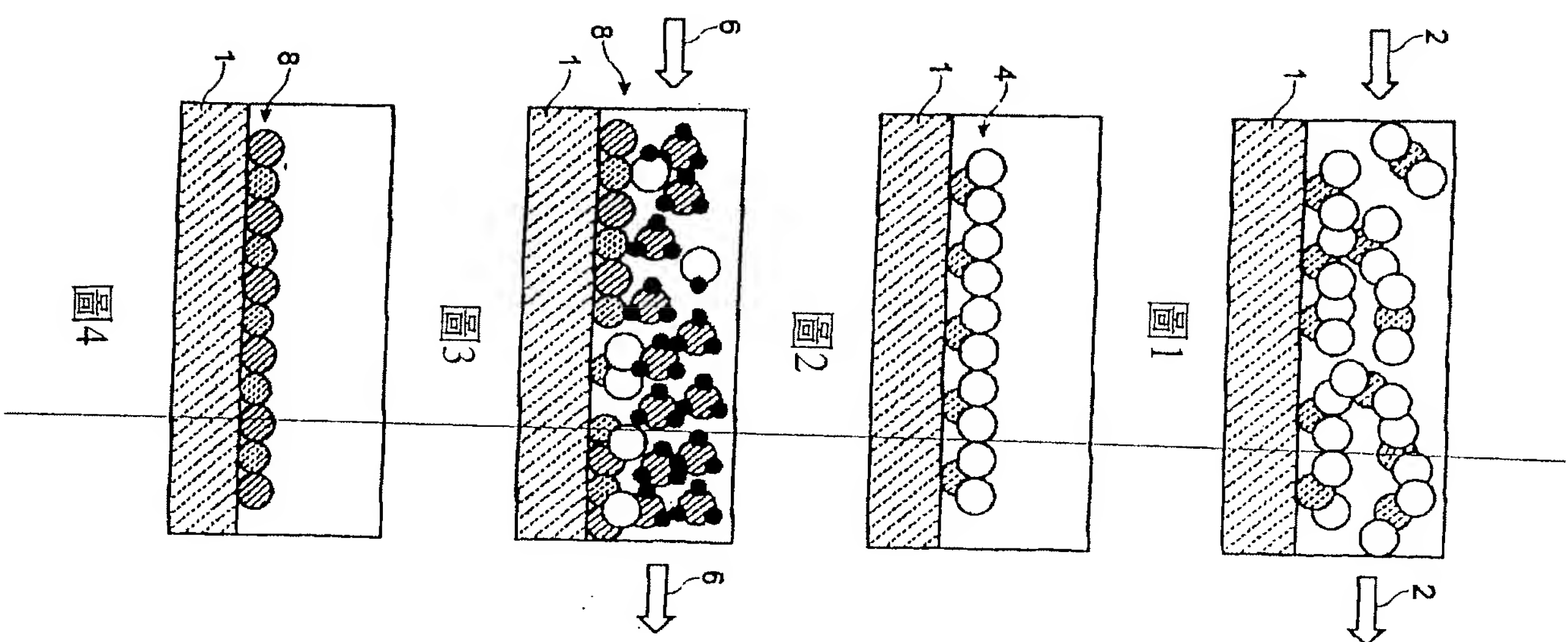
(h) 自該室去除第二反應物的第二部份。

44. 根據申請專利範圍第43項之方法，其另外包括重複步驟(b)-(h)至少一者之步驟。

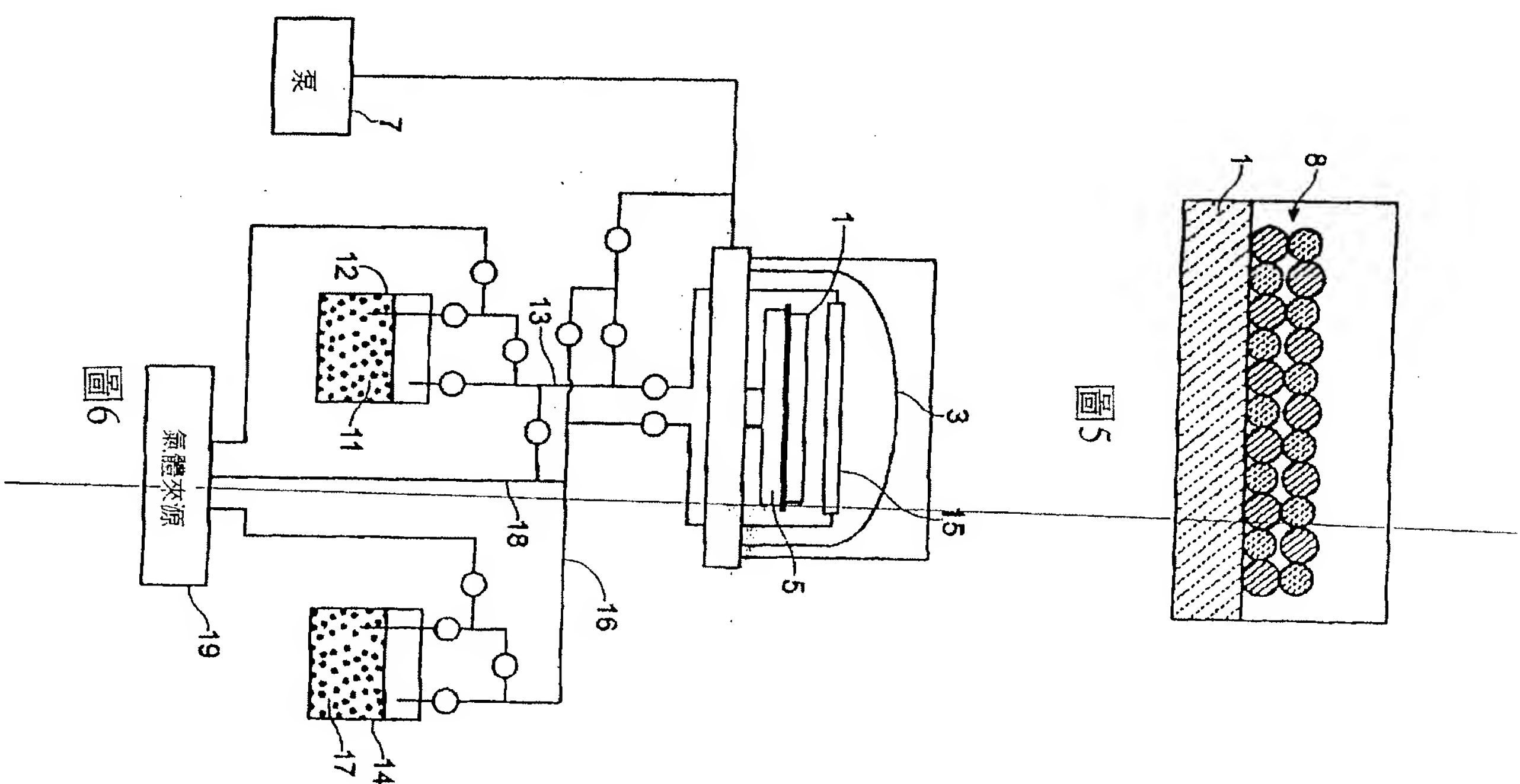
45. 根據申請專利範圍第43項之方法，其中該含 NH_3 之第二反應物包含經活化 NH_3 。



圖式



圖式



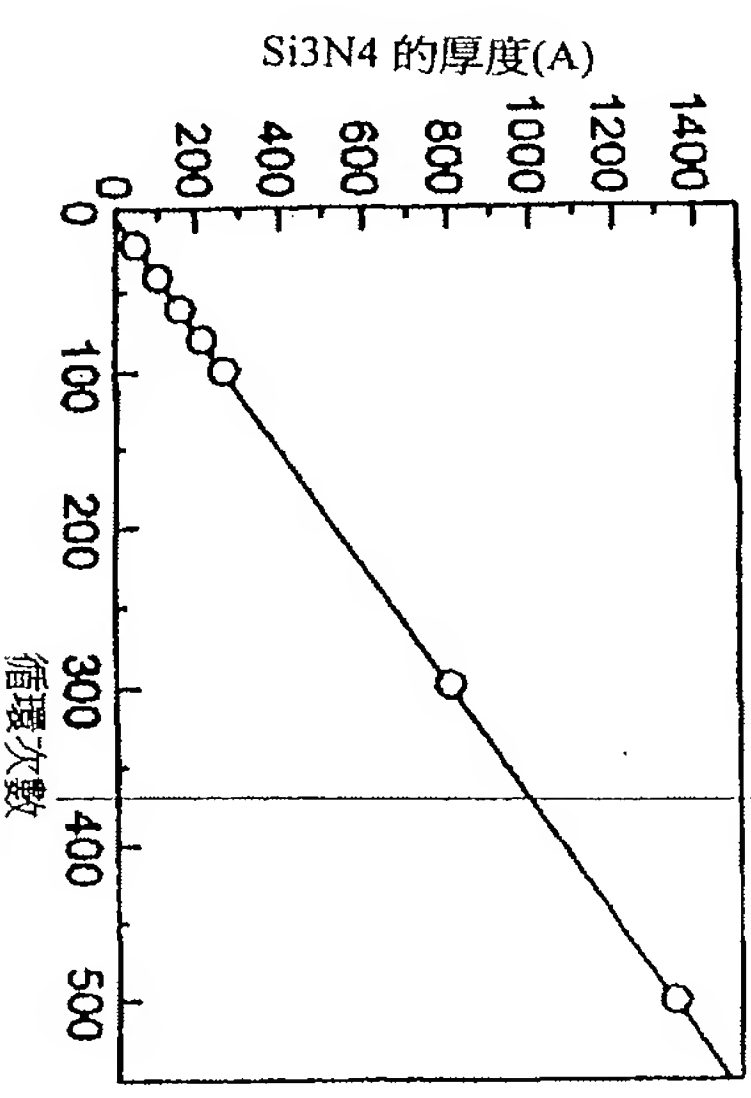
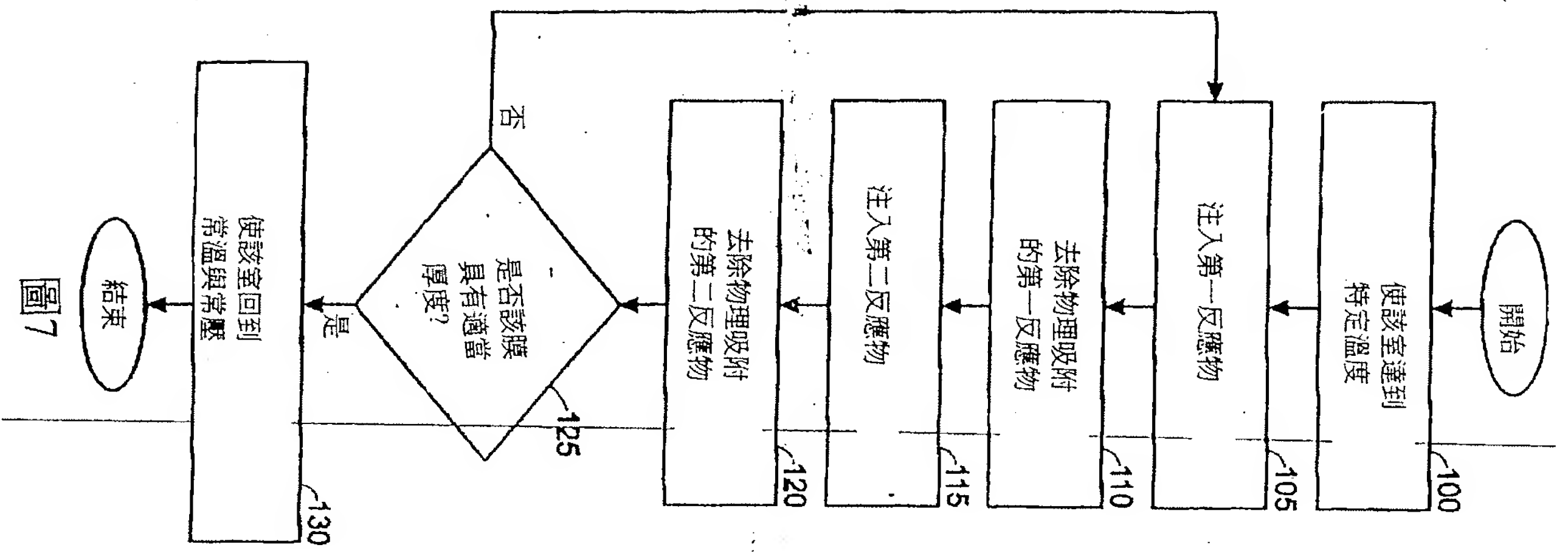


圖8

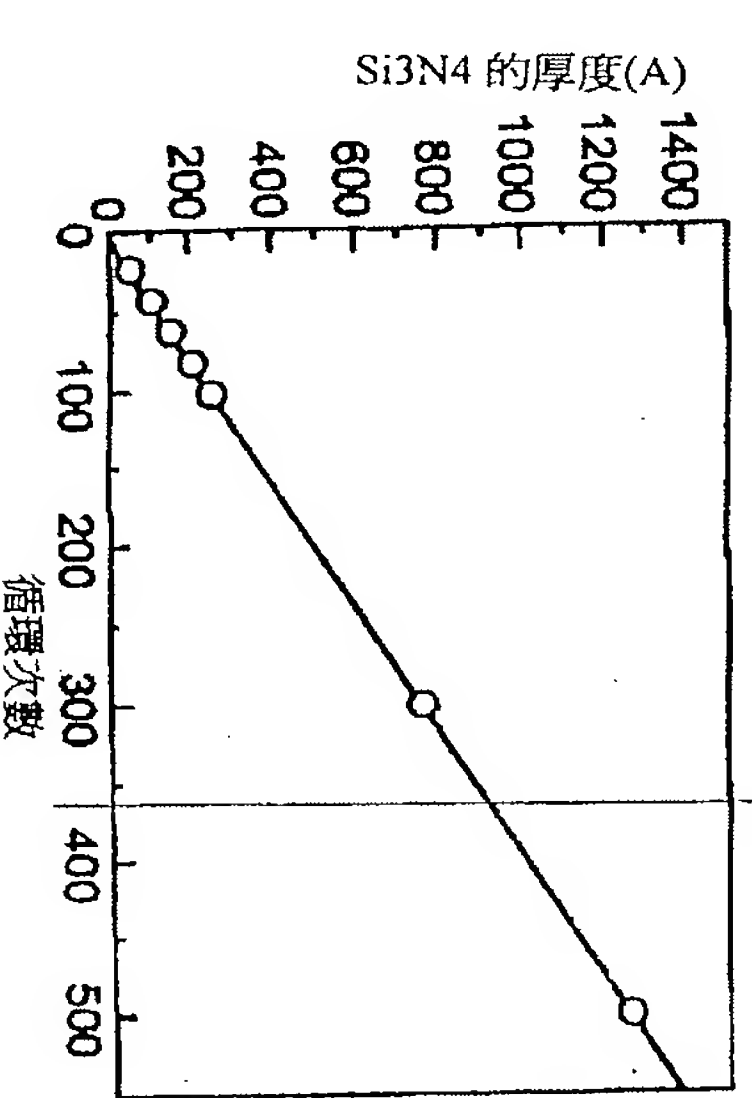


圖9